PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE Bureau international



(51) Classification internationale des brevets 7: A01N 59/20, 25/04	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/2425 (43) Date de publication internationale: 4 mai 2000 (04.05.0
 (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR. (22) Date de dépôt international: 24 août 1999 (2001) (30) Données relatives à la priorité: 98/13381 26 octobre 1998 (26.10.98) (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ACT [FR/FR]; 30, rue Gambetta, F-40100 Dax (FR). (72) Inventeurs/Déposants (US seulement): DUFAU, [FR/FR]; La Grange aux Palombes, Route des A F-40100 Dax (FR). BARSACQ, Michel [FR/FR]; la Tannerie, F-40100 Dax (FR). MOLLA, Gérard 3, rue Joseph Barsacq Mongis, F-40100 Dax (FR). (74) Mandataire: MONCHENY, Michel; Cabinet Lavoix, d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR). 	Ghisla crtificies 6, rue 6 [FR/FR]	(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BB, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, 1GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MM, MN, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VYU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SSL, SZ, UG, ZW), brevet européen (AM, AZ, BY, KG, KMD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DDK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, MMR, NE, SN, TD, TG). Publiée Avec rapport de recherche internationale.

- (54) Titre: COMPOSITION LIQUIDE A ACTIVITE FONGICIDE, BACTERICIDE OU BACTERIOSTATIQUE

The invention concerns a phytosanitary fungicide, bactericidal or bacteriostatic composition comprising at least a mineral salt, a copper oxide or hydroxide suspended in an aqueous emulsion of at least a terpene derivative.

Cette invention concerne une composition phytosanitaire, fongicide, bactéricide ou bactériostatique comprenant au moins un sel minéral, un oxyde ou un hydroxyde de cuivre en suspension dans une émulsion aqueuse d'au moins un dérivé terpénique.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arm <i>é</i> nie	Fl	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
UΑ	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaldjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Кепуа	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	zw	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire	NZ	Nouvelle-Zélande		2000#0
CM	Cameroun		démocratique de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

10

15

20

25

30

35

Composition liquide à activité fongicide, bactéricide ou bactériostatique

La présente invention a pour objet une composition liquide à activité fongicide, bactériostatique ou bactéricide ainsi que des procédés pour la préparation et la mise en œuvre de la composition.

Il est connu d'utiliser depuis longtemps des produits phytopharmaceutiques à base de sels minéraux, oxydes ou hydroxydes de cuivre, notamment pour leurs propriétés fongicides (mildiou de la vigne, ...) mais également leur pouvoir bactéricide (dépérissement bactérien des pêchers et abricotiers, bactériose à pseudomonas des pommiers et poiriers, ...) ou bactériostatique qui empêche l'installation de maladies bactériennes.

L'activité fongicide et bactéricide du cuivre dépend de la nature du composé cuprique et de la qualité de sa fabrication.

On utilise depuis plus d'un siècle la "bouillie bordelaise" pour le traitement de la vigne. D'abord préparée par le viticulteur, puis fabriquée de manière industrielle, elle est obtenue en neutralisant avec précision une solution de sulfate de cuivre par un lait de chaux. Cette bouillie, amenée à neutralité (pH = 7) est ensuite séchée, broyée et micronisée.

Parmi les autres produits à base de cuivre, on peut citer l'oxychlorure de cuivre, l'hydroxyde de cuivre, le carbonate de cuivre, l'oxyde cuivreux, ...

Ces sels minéraux, oxydes ou hydroxydes de cuivre, utilisés seuls ou en combinaison avec d'autres composés se présentent généralement sous la forme de poudres mouillables, granulés dispersibles, suspensions concentrées, poudre pour poudrage, etc..

Les sels minéraux, oxydes ou hydroxydes de cuivre peuvent également être associés à des fongicides minéraux, notamment le soufre ou organiques pour former dans ce demier cas des organo-cupriques.

Parmi les matières actives organiques, on peut notamment citer le folpel, le manèbe, le mancozèbe, le propinèbe, le zinèbe, le cymoxanil, le metirame-zinc.

Les formulations se présentent sous les formes décrites cidessus.

En dehors des poudres pour poudrage, les autres compositions comprennent généralement des agents tensioactifs, mouillants, dispersants, émulsionnants, anti-mousse, etc... qui contribuent à la stabilité des

WO 00/24259 PCT/FR99/02036

formulations puis à la mise en œuvre des produits et en particulier à leur dispersion dans l'eau pour l'obtention de bouillies de traitement.

En complément du choix des sels minéraux, oxydes ou hydroxydes de cuivre et de la sélection des tensioactifs, les formulateurs cherchent à améliorer l'efficacité des produits car le degré de protection d'un composé cuprique contre les attaques de champignons et de bactéries est en étroite relation avec l'aptitude de celui-ci à saturer la surface du végétal par formation d'un film microscopique de particules. L'adhérence au végétal suivie d'une résistance aux pluies élevées est également l'un des objectifs recherché par les fabricants.

5

10

15

20

25

30

35

Depuis quelques temps et en particulier pour le traitement de la vigne, de nombreux produits utilisant l'hydroxyde de cuivre comme matière active apparaissent sur le marché.

L'optimisation des formulations à base d'hydroxyde de cuivre, en particulier des suspensions concentrées, a été faite par :

- la recherche d'une structure particulière des particules : fines aiguilles cristallisées, structure aciculaire ;
- l'amélioration de la réduction de leur taille obtenue par micronisation ou par un procédé chimique de fabrication de l'hydroxyde de cuivre, celle-ci pouvant atteindre de 0,3 à 0,4 μ m;
- le choix des tensioactifs et des co-formulants capables de stabiliser la formulation et d'en augmenter l'efficacité.

FR 2 599 592 décrit des formulations liquides pour le traitement préventif et curatif des maladies cryptogamiques de type oïdium comportant une substance active minérale lipophile consistant en du soufre broyé fin ou micronisé, en suspension dans un liquide composé d'un mélange d'huile de pin et d'eau, l'huile de pin améliorant l'efficacité du soufre.

Les travaux des inventeurs ayant abouti à la présente invention ont permis d'établir que l'efficacité des sels minéraux, oxydes ou hydroxydes de cuivre pouvait être, de manière surprenante, améliorée lorsque ceux-ci étaient associés à un dérivé terpénique.

Cette découverte est inattendue dans la mesure où l'homme du métier ne s'attendait pas à ce que l'efficacité des sels minéraux, oxydes ou hydroxydes de cuivre soit améliorée par l'addition de dérivés terpéniques en raison de la différence de nature physicochimique entre les sels minéraux, oxydes ou hydroxydes de cuivre d'une part, et l'espèce métallique soufre d'autre part, notamment en raison du fait que le soufre est essentiellement

lipophile, alors que les sels minéraux, oxydes ou hydroxydes de cuivre sont essentiellement hydrophiles.

L'invention a pour objet une composition phytosanitaire, fongicide, bactéricide ou bactériostatique comprenant au moins un sel minéral, un oxyde ou un hydroxyde de cuivre en suspension dans une émulsion aqueuse d'au moins un dérivé terpénique.

Les émulsions aqueuses couvrent également les microémulsions.

Le sel minéral, l'oxyde ou l'hydroxyde de cuivre consiste en l'un ou un mélange de ceux mentionnés précédemment, l'hydroxyde de cuivre (Cu(OH)₂) étant préféré.

Les dérivés terpéniques au sens de la présente invention sont des molécules organiques contenant dix atomes de carbone dans leur structure.

Il s'agit donc essentiellement des monoterpènes.

Les dérivés terpéniques peuvent être acycliques, monocycliques ou bicycliques.

On peut citer notamment les exemples suivants :

20

25

30

35

15 -

5

10

- 1) les carbures terpéniques :
- a) carbures terpéniques acycliques : myrcène, alloöcymène...;
- b) carbures terpéniques monocycliques : dipentène, terpinolène, p-cymène, limonène...;
- c) carbures terpéniques bicycliques : α -pinène, β -pinène ou δ -3-carène... ;
 - 2) les composés suivants :
 - a les dérivés oxydés : cinéols ;
- b- les alcools terpéniques : bornéol, fenchol, menthanol, terpinéols, géraniol, terpinène-1 ol-4, ...;
 - c les aldéhydes et les cétones : camphre, fenchone ;
 - 3) les mélanges des produits précédemment cités ;
- 4) les huiles essentielles contenant les mélanges précédents en différentes proportions, par exemple l'huile essentielle de *Malalenca* altemifolia (ou tea-tree oil);
- 5) les huiles de pin d'origine naturelle ou de synthèse qui sont définies comme étant des mélanges d'alcools et de carbures terpéniques.

15

20

25

30

自然经济 法战

4

On préfère tout particulièrement l'huile de pin à 90 % d'alcools terpéniques.

La suspension selon l'invention contient avantageusement également au moins un agent tensioactif pour ses propriétés émulsifiantes, mouillantes, inhibitrices de la croissance de cristaux, etc ...

On peut utiliser un tensioactif anionique, cationique, amphotère, zwitterionique et/ou non ionique.

On préfère les tensioactifs anioniques et non ioniques seuls ou en mélange.

Les composés suivants conviennent particulièrement bien au but de l'invention :

- acides gras éthoxylés,
- alcools gras éthoxylés,
- alkyl benzène sulfonate de calcium,
- alkyl naphtalène-sulfonates,
- alkyl phénols éthoxylés,
- copolymères séquencés OE/OP.
- copolymères séquencés OP/OE,
- diisopropyl naphtalène sulfonates,
- diméthyl naphtalène sulfonates,
 - di-n-butyl naphtalène sulfonates,
 - dodécylphénols éthoxylés,
 - dodécylbenzène sulfonate de sodium,
 - esters phosphoriques d'alkyl polyéthers (formes acides et/ou sels)
 - esters phosphoriques d'aryl phénols éthoxylés (formes acides et/ou sels),
 - esters phosphoriques de polyarylphénols éthoxylés (formes acides et/ou sels),
 - huile de ricin éthoxylée,
 - isopropyl naphtalène sulfonates,
 - lignosulfonates,
 - méthyl dinaphtalène sulfonates,
 - méthyl naphtalène sulfonates,
- n-butyl naphtalène sulfonates,
 - octyl phénols éthoxylés,
 - phényl sulfonates,

WO 00/24259 PCT/FR99/02036

5

polyalkyl naphtyl méthane sulfonates,

polyacrylates,

5

10

15

20

25

30

35

- polyaryl phénols éthoxylés,
- polycarboxylates,
- polyvinylpyrrolidone et ses dérivés,
- sels de condensats crésol-formol sulfonés,
- sels de condensats d'acide naphtalène sulfonique,
- sels de copolymères acide acrylique ester acrylique,
- sels de copolymères acide maléique oléfine,
- sels de copolymères anhydride maléique –isobutylène,
- sulfates d'alkyl phénols éthoxylés,
- suifates de polyaryl phénol éthoxylés,
- sulfosuccinates.
- taurates.
- tristyryl phénols éthoxylés...

Les suspensions concentrées de la présente invention comprennent avantageusement de 200 à 600 g/l, préférentiellement 300 à 500 g/l de cuivre, du sel minéral, de l'oxyde ou de l' hydroxyde de cuivre exprimé par rapport à l'élément cuivre. Les teneurs en terpènes des formulations sont comprises entre 50 et 400 g/l, préférentiellement 80 à 200 g/l.

Les teneurs en tensioactif(s) des formulations sont comprises entre 20 et 100 g/l, préférentiellement 30 à 60 g/l.

Les compositions liquides de l'invention, également appelées suspensions concentrées ou "flow" peuvent être préparées en micronisant la matière active, éventuellement mélangée avec une partie ou l'ensemble des autres ingrédients, par passage dans un broyeur spécifique (par exemple, un broyeur à billes du type ®DYNO-MILL) jusqu'à obtention d'une suspension homogène stable.

La micronisation mécanique peut être évitée et un simple mélange peut être suffisant si l'on utilise une matière active déjà micronisée soit mécaniquement, soit par le procédé de synthèse. Dans l'un ou l'autre cas, la micronisation est conduite jusqu'à obtention d'un diamètre de particules de sels minéraux, oxydes ou hydroxydes de cuivre non supérieur à 6 µm.

Un exemple d'hydroxyde de cuivre pouvant convenir pour la préparation d'une composition par simple mélange est l'hydroxyde de cuivre

10

15

20

25

technique fabriqué par NORDDEUTSCHE AFFINERIE commercialisé par URANIA AGROCHEM GmBH.

On peut également utiliser un hydroxyde de cuivre préparé conformément aux procédés décrits dans US 3,194,749 et US 4,944,935.

Les compositions de l'invention ont une activité fongicide, bactéricide ou bactériostatique nettement améliorée par rapport aux compositions de l'état de la technique ne contenant pas de dérivé terpénique.

Ce gain d'efficacité permet de réduire les quantités de cuivre appliqué sur les plantes lors des traitements.

Cette réduction de dose est très avantageuse car elle permet de réduire l'action parfois dépressive que l'ion cuivre exerce sur les plantes et la phytotoxicité de celui-ci à l'égard de certains végétaux.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'un dérivé terpénique pour améliorer l'efficacité d'un sel minéral, d'un oxyde ou d'un hydroxyde de cuivre dans une composition phytosanitaire, notamment fongicide, bactéricide ou bactériostatique.

L'invention a de plus pour objet un procédé de traitement de plantes par un produit à base de sel minéral, d'oxyde ou d'hydroxyde de cuivre, caractérisé en ce que l'on vaporise sur la plante à traiter une quantité efficace de bouillie préparée par mélange aqueux d'une composition de sel minéral, d'oyxde ou d'hydroxyde de cuivre en suspension dans une émulsion aqueuse contenant au moins un dérivé terpénique.

On donnera ci-après des exemples de compositions à base de sel minéral, d'oxyde ou d'hydroxyde de cuivre et de terpène selon l'invention ainsi que les résultats obtenus avec celles-ci sur le mildiou de la vigne (*Plasmopara viticola*).

Exemples 1 à 3 de compositions selon l'Invention

	Formule A	ule A	Form	Formule B	Formule C	ile C
			Teneur en cui	Teneur en cuivre : de 300 à 310 g/l	Ŋ	
Hydroxyde de cuivre	36,76 %	501 g/l	36,76 %	500 g/l	36,76 %	500 g/l
Huile de pin (à 90 % d'alcools terpéniques)	% 09'9	1/g 06	9,78 %	133 g/l	12,94 %	176 g/l
Urée	4,00 %	54,5 g/l	4,00 %	54,4 g/l	4,00 %	54,4 g/l
TENSIOFIX® BCZ (alcool sulfaté)	1,00 %	13,6 g/l	1,00 %	13,6 g/l	1,00 %	13,6 g/l
TENSIOFIX® LX (lignosulfonate)	1,00 %	13,6 g/l	1,00 %	13,6 g/l	1,00 %	13,6 g/l
TENSIOFIX® D40 (tensioactif cationique/non ionique)	1,00 %	13,6 g/l	1,00%	13,6 g/l	1,00 %	13,6 g/l
Antimousse siliconé	0,05 %	0,7 g/l	0,05 %	0,7 g/l	0,05 %	0,7 g/l
BARAGEL® 24	1,50 %	20,5 g/l	1,00 %	13,6 g/l	0,50 %	6,8 g/l
Eau	48,09 %	656,1 g/l	45,41 %	617,5 g/l	42,75 %	581,4 g/l

Matière active : hydroxyde de cuivre technique (teneur en cuivre : 62,05 %)

Composition préparée par mélange des différents ingrédients puis micronisation par passage dans un broyeur du type @DYNO-MILL.

TENSIOFIX® : marque déposée OMNICHEM

BARAGEL®: marque déposée NL-CHEMICAL

Exemple 4: Exemple de composition selon l'invention

	; E-1	Formule D
	Teneur en	Teneur en cuivre: 396,1 g/l
Hydroxyde de cuivre	43,55 %	659 g/l
Huile de nin (à 90 % d'alcools ternéniques)	8,62 %	130,5 g/l
Phosphate de polyarylphénol éthoxylé et neutralisé à la	1,67 %	25,3 g/l
triéthanolamine		
Solution aqueuse à 35 % d'un sel sodique d'un condensat	4,91 %	74,3 g/l
crésol-formol sulfoné		
Monoéthylène givcol	5,84 %	88,4 g/l
Hétéronolysaccharide du type gomme de xanthane	0,11 %	1,7 g/l
Antimonses siliconé	sb	ds
Fall	901 dsb	qsp 100

Matière active : hydroxyde de cuivre technique (teneur en cuivre = 62,4 %) commercialisé par URANIA AGROCHEM GmBH

- Granulométrie < 13 μm : 100 % < 6,6 μm : 92,4 %

< 4,7 µm : 81,5 %

< 3,3 µm : 64,8 %

< 2,4 µm : 47,6 %

Composition préparée par simple mélange des différents ingrédients.

Exemple 5: Exemple de composition selon l'invention

		Formule E
	Teneur	Teneur en cuivre: 407 g/l
Hydroxyde de cuivre	45,00 %	691,2 g/l
Huile de pin (à 90 % d'alcools terpéniques)	7,80 %	119,8 g/l
Phosphate de polyarylphénol éthoxylé et neutralisé à la	.2,20 %	33,8 g/l
Solution aqueuse à 35 % d'un sel sodique d'un condensat crésol-	2,00%	76,8 g/l
formol sulfoné		
Glycérol	1,40 %	21,5 g/l
Urée	6,00 %	92,2 g/l
Antimousse siliconé	qs	ds
Hétéropolysaccharide du type gomme de xanthane	0,125 %	1,9 g/l
Ean	qsp 100	qsp 100

Matière active : hydroxyde de cuivre technique (teneur en cuivre = 62,88%)

Composition préparée par mélange des différents ingrédients puis micronisation par passage dans un broyeur à billes du type

@DYNO-MILL.

Exemple 6 : Résultats d'expérimentation sur mildiou de la vigne (Plasmopara viticola)

- 1er essai : Notations sur feuilles

	Dose/ha de	Dos	Doses/ha	% de dégâts	% de dégâts sur feuilles
	Produit	Cuivre	Huile de pin	1 ^{ere} notation	2 ^{ème} notation
TNT	_		/	68,75 %	97,50 %
Formule B	51	1500 g	665 g	43,75 %	83,75 %
Formule C	51	1500 g	g 088	40,63 %	84,38 %
Formule A	7,51	2250 g	675 g	43,13 %	85,63 %
Formule B	7,51	2250 g	998 g	29,38 %	70,63 %
Formule C	7,51	2250 g	1320 g	26,25 %	68,13 %
Formulation SC	8,81	3000g	/	38,13 %	82,50 %
(état de la technique)					
Formulation WP	6 kg	3000g	/	42,50 %	78,13 %
(état de la technique)					

Etude sur jeunes plants

Vigne, cépage Cabernet - Sauvignon

Essais sous brumisation avec contaminations artificielles

TNT : témoin non traité SC : suspension concentrée

WP : poudre mouillable

- <u>2ème essai</u> : Notations sur grappes

	Dose/ha de	-	Doses/ha	lère i	lère notation	2ème	2ème notation
	Produit	Cuivre	Huile de pin	Intensité	Fréquence	Intensité	Cuivre Huile de Intensité Fréquence Intensité Fréquence
TNT	/	/	/	72,85 %	72,85 % 14,29 % 98,20 % 58.68 %	98.20 %	58.68 %
Formule D	51	2050 g	650 g	2050 g 650 g 6,41 %	0,33 %	0,33 % 27,50 %	2.29 %
Formulation SC (état de la technique)	6,7 1	2030 g	/	% 60'6	0,75 %	36,03 %	Į

Etude sur plants fructifères

Vigne, cépage Cabernet - Sauvignon

Essais sous brumisation avec contaminations artificielles

TNT : témoin non traité SC : suspension concentrée

- 3ème essai : Notations sur feuilles

	Dose/ha de	ρο	Doses/ha	% de dégats	% de
	Produit	Cuivre	Huile de pin	sur feuilles	défoliation
Formule D	5 L	2050 g	650 g	22,50 %	48,75 %
Formulation SC	6,71	2030 g	. /	36,25 %	% 00'09
(état de la technique)					

Etude sur plants fructiferes

Vigne, cépage Cabernet - Sauvignon Essais sous brumisation avec contaminations artificielles

SC: suspension concentrée

- 4ème essai : Notations sur feuilles

	Dose/ha de	Doses/ha	s/ha	lère 1	lère notation	2ème	2ème notation	3ème n	3ème notation
	Produit	Cuivre	Huile de pin	Intensité	Produit Cuivre Huile Intensité Fréquence Intensité Fréquence de pin	Intensité	Fréquence	Intensité	Fréquence
TNT	_	\	-	15,0 %	15,0% 64,5% 62,83% 99,0%	62,83 %	% 0,66	58,65 %	84,0 %
Formule E	41	1630 g	480 g	1,8 %		6,8 % 1,63 %	16,0 %	1,47 %	14,3 %
Formule E	51	2040 g	600 g	2040 g 600 g 1,5 %	1	% 06'0 % 8'9	% 0,6	1,33 %	15,0 %
Formule E	6,251	2540 g	750 g	6,251 2540 g 750 g 2,2 %		8,5 % 1,22 %	11,5 %	1,16%	11,0%
Formulation SC	7.1	2520 g	/	2,0 %	% 8'8	8,8 % 2,20 %	19,0 %	1,91 %	15,3 %
(état de la technique)									

Etude sur plants fructifères

Vigne, cépage Grenache Essais sous brumisation avec contaminations artificielles TNT: témoin non traité

SC: suspension concentrée

5ème essai : Notations sur grappes

	Dose/ha	Õ	Doses/ha	lère no	ère notation	2ème n	2ème notation
	qe	į					
	Produit	Cuivre	Cuivre Huile de pin	Intensité	F	Intensité	Fréquence
TNL	_	/	/	% 06.6	57,5 %	% 02,29	% 8'66
Formule E	41	1630 g	480 g	0,20 %	. 2,3 %	7,05 %	42,8 %
Formule E	51	2040 g	g 009	0,15 %	2,6 %	7,30 %	36,3 %
Formule E	6,251	2540 g	750 g	0,01 %	0,5%	1,70 %	14,8 %
Formulation SC	7.1	2520 g	/	% 60'0	1,5 %	4,10%	29,5 %
(état de la technique)							

Etude sur plants fructifères Vigne, cépage Grenache Essais sous brumisation avec contaminations artificielles TNT : témoin non traité SC : suspension concentrée

<u> 6ème essal</u> : Notations sur feuilles

	Dose/ha de	Dos	Doses/ha	lère :	ère notation	2ème	2ème notation	3e n	3e notation
	Produit	Cuivre	Huile de pin	Intensité	Fréquence	Intensité	Cuivre Huile de Intensité Fréquence Intensité Fréquence Intensité Fréquence pin	Intensité	Fréquence
INI	/	/	/	24,3 %	9 24,3 % 84,5 % 27,83 % 9	27,83 %	% 8′26	27,34 %	91,8 %
Formule E	41	1630 g	480 g	% 9'0	3,5 %	% 06,0	4,5 %	0,35 %	4,5 % 0,35 % 2,3 %
Formule E	5.1	2040 g	2040 g 600 g	0,2 %	2,3 %	0,23 %	2,3 %	0,17%	1,3 %
Formulation SC	7.1	2520g	1	0,2 %	2,0 %	0,45 %	2,0%	0,18%	2,0%
(état de la technique)									

Etude sur plants fructiferes

Vigne, cépage Grenache

Essais sous brumisation avec contaminations artificielles

TNT: témoin non traité

SC: suspension concentrée

7ème essai : Notations sur grappes

	Dose/ha de	ρ	ses/ha	Intensité	Fréquence
	Produit	Cuivre	Cuivre Huile de pin		
TNT	/		1	6,5 %	39,8 %
Formule E	41	1630 g	480 g	0,1 %	%8'0
Formule E	5.1	2040 g	g 009	0,1 %	0,4 %
Formule E	6,251	2540 g	750 g	% 0,0	0,4 %
Formulation SC	7.1	2520 g	/	0,1 %	% 6'0
(état de la technique)					

Etude sur plants fructifères

Vigne, cépage Grenache

Essais sous brumisation avec contaminations artificielles

TNT: témoin non traité

SC: suspension concentrée

10

20

25

30

REVENDICATIONS

- 1. Composition phytosanitaire, fongicide, bactéricide ou bactériostatique comprenant au moins un sel minéral, un oxyde ou un hydroxyde de cuivre en suspension dans une émulsion aqueuse d'au moins un dérivé terpénique.
- 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le sel minéral, l'oxyde ou l'hydroxyde de cuivre est choisi parmi l'hydroxyde de cuivre, l'oxychlorure de cuivre, le carbonate de cuivre, l'oxyde cuivreux et leurs mélanges.
- 3. Composition selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que le sel minéral, l'oxyde ou l'hydroxyde de cuivre est l'hydroyxde de cuivre.
- 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient de 200 à 600 g/l, avantageusement de 300 à 500 g/l de cuivre, sous forme de sel minéral, d'oxyde ou d'hydroxyde de cuivre.
- 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le diamètre des particules de sels minéraux, d'oxydes ou d'hydroxydes de cuivre n'est pas supérieur à 6 µm.
- 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé terpénique est un monoterpène ou un mélange de monoterpènes.
- 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé terpénique est choisi parmi les carbures terpéniques, les dérivés oxydés des carbures terpéniques, les alcools terpéniques, les aldéhydes et cétones terpéniques et leurs mélanges.

10

15

25

30

35

- 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé terpénique est un mélange de carbures terpéniques et d'alcools terpéniques.
- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé terpénique est une huile essentielle.
- 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé terpénique est une huile de pin.
 - 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé terpénique est une huile de pin à 90 % d'alcools terpéniques.
 - 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient de 50 à 400 g/l, avantageusement de 80 à 200 g/l de dérivé(s) terpénique(s).
- 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un agent tensioactif.
 - 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de 20 à 100 g/l, avantageusement de 20 à 100 g/l d'agent(s) tensioactif(s).
 - 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent tensioactif est choisi parmi les :
 - acides gras éthoxylés,
 - alcools gras éthoxylés,
 - alkyl benzène sulfonate de calcium,
 - alkyl naphtalène-sulfonates.
 - alkyl phénols éthoxylés,
 - copolymères séquencés OE/OP.
 - copolymères séquencés OP/OE.
 - diisopropyl naphtalène sulfonates.

	-	diméthyl naphtalène sulfonates,
	-	di-n-butyl naphtalène sulfonates,
	-	dodécylphénols éthoxylés,
	-	dodécylbenzène sulfonate de sodium,
5 .	-	esters phosphoriques d'alkyl polyéthers (formes acides
	et/ou	sels)
	-	esters phosphoriques d'aryl phénols éthoxylés (formes
	acide	s et/ou sels),
	-	esters phosphoriques de polyarylphénols éthoxylés
10	(form	es acides et/ou sels),
	-	huile de ricin éthoxylée,
	•	isopropyl naphtalène sulfonates,
	•	lignosulfonates,
	-	méthyl dinaphtalène sulfonates,
15	-	méthyl naphtalène sulfonates,
	-	n-butyl naphtalène sulfonates,
	-	octyl phénols éthoxylés,
	-	phényl sulfonates,
	-	polyalkyl naphtyl méthane sulfonates,
20	-	polyacrylates,
	-	polyaryl phénols éthoxylés,
	-	polycarboxylates,
	•	polyvinylpyrrolidone et ses dérivés,
	-	sels de condensats crésol-formol sulfonés,
25	-	sels de condensats d'acide naphtalène sulfonique,
	-	sels de copolymères acide acrylique – ester acrylique,
	-	sels de copolymères acide maléique – oléfine,
	-	sels de copolymères anhydride maléiqueisobutylène,
	-	sulfates d'alkyl phénols éthoxylés,
30	-	sulfates de polyaryl phénol éthoxylés,
	-	sulfosuccinates,
	-	taurates,
	-	tristyryl phénols éthoxylés

16. Procédé de préparation d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes par l'étape suivante :

WO 00/24259 PCT/FR99/02036

19

- on micronise le sel minéral, l'oxyde ou l'hydroxyde de cuivre et les autres ingrédients de la composition, jusqu'à obtention d'une suspension homogène stable dont la taille des particules est inférieure à 6 μm.

5

10

- 17. Procédé de préparation d'une composition telle que définie aux revendications 1 à 15, caractérisé par l'étape suivante :
- on mélange un sel minéral, un oxyde ou un hydroxyde de cuivre dont le diamètre n'est pas supérieur à 6 µm avec les autres ingrédients de la composition jusqu'à obtention d'une suspension homogène stable.
- 18. Utilisation d'un dérivé terpénique pour améliorer l'efficacité d'un sel minéral, d'un oxyde ou d'un hydroxyde de cuivre dans une composition phytosanitaire, notamment fongicide, bactéricide ou bactériostatique.

la Maria Sarah

15

20

19. Procédé de traitement de plantes par un produit à base de sel minéral, d'oxyde ou d'hydroxyde de cuivre, caractérisé en ce que l'on vaporise sur la plante à traiter une quantité efficace de bouillie préparée par mélange aqueux d'une composition de sel minéral, d'oxyde ou d'hydroxyde de cuivre en suspension dans une émulsion aqueuse contenant au moins un dérivé terpénique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Ir utional Application No PCT/FR 99/02036

T			
IPC 7	FIGATION OF SUBJECT MATTER A01N59/20 A01N25/04		
1	to International Patent Classification (IPC) or to both national class	ification and IPC	
	SEARCHED		
IPC 7	ocumentation searched (classification system followed by classific AOIN		
	tion searched other than minimum documentation to the extent the		
Electronic	ata base consulted during the international search (name of data	base and, where practical, search ter	ms used)
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
Α	EP 0 517 569 A (LES DÉRIVÉS RÉS TERPÉNIQUES) 9 December 1992 (19	INIQUES ET 092-12-09)	
A	WO 95 07807 A (THE HORTICULTURE RESEARCH INSTITUTE OF NEW ZEALAN 23 March 1995 (1995-03-23)		
Furth	er documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members an	e listed in annex.
"A" documer conside "E" earlier de filing de "L" documer which is citation "O" documer other m "P" documer later the	at which may throw doubts on priority claim(s) or a cited to establish the publication date of another or other special reason (as specified) at referring to an oral disclosure, use, exhibition or leans at published prior to the international filing date but an the priority date claimed	"T" later document published after to or priority date and not in conflicted to understand the principli invention." "X" document of particular relevance cannot be considered novel or involve an invertive step when "Y" document of particular relevance cannot be considered to involve document is combined with one ments, such combination being in the art. "A" document member of the same	Ict with the application but e or theory underlying the e; the claimed invention cannot be considered to the document is taken alone e; the claimed invention e an inventive slep when the e or more other such docu-
	ctual completion of the international search September 1999	Date of mailing of the internatio	nal search report
	aiting address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer	
	NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340–3016	Fort, M	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

ir ational Application No PCT/FR 99/02036

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0517569	Α	09-12-1992	FR	2677222 A	11-12-1992
WO 9507807	Α	23-03-1995	AU ZA	7667494 A 9407154 A	03-04-1995 15-03-1996

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Di de Internationale No PCT/FR 99/02036

		7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	
A. CLASSEI CIB 7	MENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE A01N59/20 A01N25/04		
Selon la clas	sification internationale des brevets (CIB) ou à la tois selon la classifica	ition nationale et la CIB	
	ES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
CIB 7	on minimale consultée (système de classification suivi des symboles de AOIN		
	on consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où d		
Base de don	inées électronique consuitée au coure de la recherche internationale (n	om de la base de données, et si réalisable	, termes de recherche utilisés)
C. DOCUME	ENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication d	es passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 517 569 A (LES DÉRIVÉS RÉSINI TERPÉNIQUES) 9 décembre 1992 (1992	QUES ET -12-09)	
A	WO 95 07807 A (THE HORTICULTURE AN RESEARCH INSTITUTE OF NEW ZEALAND 23 mars 1995 (1995-03-23)		
			·
			•
Voir	la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	Les documents de familles de brev	vets sont indiqués en annexe
* Catégories	s spéciales de documents cités:	document ulterieur publié après la date	de dépôt international ou la
consid	ent définissant l'état général de la technique, non léré comme particulièrement pertinent	date de priorité et n'appartenenant pas technique pertinent, mais cité pour con ou la théorie constituant la base de l'in document particulièrement pertinent; fir	: a l'état de la nprendre le principe vention
"L" docume priorite autre	es certe date int pouvant jeter un doute sur une revendication de is ou cité pour déterminer la date de publication d'une "y citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)	être considérée comme nouvelle ou co inventive par rapport au document con coument particulièrement pertinent; l'ir ne peut être considérée comme impliq lorsque le document est assoclé à un	mme impliquant une activité sidéré isolément iven tion revendiquée uant une activité inventive
une ex	ent se référant à une divulgation orale, à un usage, à position ou tous autres moyens ent publié avant la date de dépôt international, mais feurement à le date de priorité revendiquée *8	documents de même nature, cette con pour une personne du métier document qui fait partie de la même fan	nbinaison étant évidente
	elle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport d	
. 2	9 septembre 1999	06/10/1999	
Nom et adre	osse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2	Fonctionnaire autorise	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3010. Tx. 31 651 epo nt, Fax: (+31-70) 340-3016	Fort, M	

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relat

ux membres de familles de brevet:

C ide Internationale No PCT/FR 99/02036

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication	
EP 0517569	Α	09-12-1992	FR	2677222	A	11-12-1992
WO 9507807	Α	23-03-1995	AU ZA	7667494 9407154		03-04-1995 15-03-1996
			ZA	9407154	A 	15-03-1996

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (juillet 1992)